

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-157955

(43)Date of publication of application : 07.06.1994

(51)Int.Cl. C09D 11/00

(21)Application number : 05-223317 (71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 08.09.1993 (72)Inventor : HICKMAN MARK S
JOHNSON LOREN E
STOFFEL JOHN
ASKELAND RONALD A
HUNT CATHERINE B
MATRICK HOWARD
PRASAD KESHAVA A
RICH JOHN T
SLEVIN LEONARD

(30)Priority

Priority number : 92 941691 Priority date : 08.09.1992 Priority country : US

(54) AQUEOUS INK COMPOSITION CONTAINING ANTI -CURL AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an aqueous ink composition which reduces or removes paper curls in plainpaper printed elements at a low cost without adversely affecting the storage stability, decap property or the print quality, which comprises an aqueous carrier medium, a colorant and an anti-curl agent.

CONSTITUTION: This composition contains (A) an aqueous carrier medium (preferably a mixture of an water-soluble organic solvent having at least two hydroxide groups such as diethylene glycol or the like and water), (B) a colorant (preferably a pigment dispersion or a dye) and (C) an anti-curl agent (preferably 1,3-diols or the like of 2,2-dimethyl-1,3-propanediol or the like). The amount of component C blended is preferably from 15 to 30 (wt.%) against the total weight of the ink. When an organic pigment is used as component B, components A and B are preferably blended at ratios of from 84 to 99.8% and from 0.1 to 8%, respectively, against the total amount of the ink, and when a dye is used, from 80 to 99.8% and from 0.1 to 50%, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2602404

[Date of registration] 29.01.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157955

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 9 D 11/00

識別記号
P S Z

府内整理番号
7415-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数43(全20頁)

(21)出願番号 特願平5-223317

(22)出願日 平成5年(1993)9月8日

(31)優先権主張番号 941691

(32)優先日 1992年9月8日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
ントン、マーケット・ストリート 1007
(72)発明者 マーク・ステイーブン・ヒツクマン
アメリカ合衆国ワシントン州98684、バン
クーパー、ノースイーストセブンスサーク
ル14010
(74)代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カール防止剤を含有する水性インク組成物

(57)【要約】

【構成】 (a) 水性担体媒質；
(b) 着色剤；及び
(c) 普通紙印刷エレメントにおけるカールを実質的に
除去するのに十分な量の少なくとも1つのカール防止剤
を含むことを特徴とする水性インク組成物。

【効果】 カール防止剤を含有する水性インク組成物
は、保存安定性、デキヤップ特性又はプリントの品質に
悪作用を及ぼすことなく普通紙プリント素子の紙のカ
ールを実質的に低減又は除去し、したがって高価で且つ嵩
高な機械的カール阻止装置又は特別なカール耐性物質を
必要としない。

1

2

【特許請求の範囲】

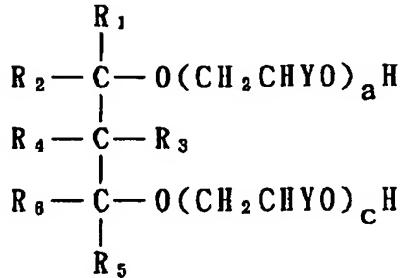
- 【請求項1】 (a) 水性担体媒質；
 (b) 着色剤；及び
 (c) 普通紙印刷エレメントにおけるカールを実質的に除去するのに十分な量の少なくとも1つのカール防止剤を含むことを特徴とする水性インク組成物。

【請求項2】 カール防止剤が25°Cで少なくとも4.

5%の水溶解度を有し、

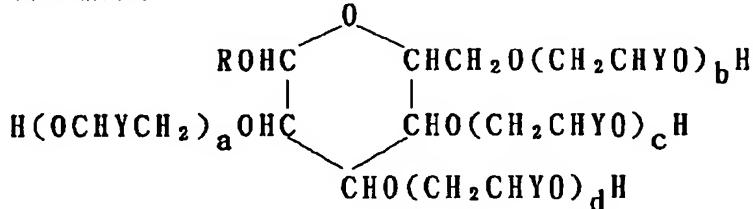
- (a) 1,3-ジオール類、1,3,5-トリオール類、アミノ-1,3-ジオール類及び下記の構造式：

【化1】



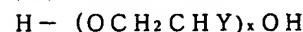
〔式中、R¹、R₂、R₄、R₅及びR₆は独立してH、C_nH_{2n+1}（ここでn=1~4）又はC_nH_{2n}O（CH₂CHY₀)_bH（ここでn=1~6及びb=0~25）であり；R₃=H、C_nH_{2n+1}（ここでn=1~4）、C_nH_{2n}O（CH₂CHY₀)_bH（ここでn=1~6及びb=0~25）又は(CH₂)_eNXZ（ここでX及びZは独立してH、CH₃、C₂H₅又はC₂H₄O（CH₂CHY₀)_dH（ここでd=0~25及びe=0~3））であり；Y=H又はCH₃；a及びcは独立して0~25であり；そしてCH₂CHY₀単位の総数は0~100である〕を有するそのポリオキシアルキレン誘導体；

(b) ポリオール類及び下記の構造式：

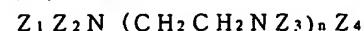


〔式中、R=H又はC_nH_{2n+1}（ここでn=0~4）であり；a、b、c及びdは独立して0~30であり；Y=H又はCH₃；そしてCH₂CHY₀単位の総数は0~120である〕を有するそのポリアルコキシアルキレン誘導体；

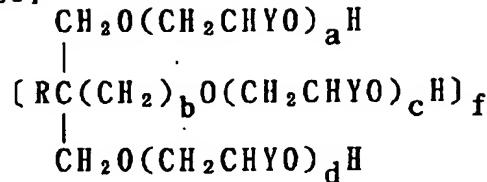
(e) 下記の構造式：

(式中、Y=H又はCH₃、及びx=3~20)；及び

(f) 構造式：

(式中、Z₁、Z₂、Z₃及びZ₄は独立して(CH₂CH₂)_mである)

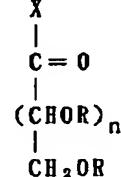
【化2】



〔式中、Rは独立してH、C_nH_{2n+1}（ここでn=0~4）又はCH₂O(CH₂CHY₀)_eHであり；Y=H又はCH₃；b=0又は1；a、c、d及びeは独立して0~40であり；f=1~6；そしてCH₂CHY₀単位の総数は0~100であるが、但しa、b、c及びd=0、及びf=1である場合はRはHではなく、a、c及びd=0並びにb及びf=1である場合はeは0でない〕を有するそのポリオキシアルキレン誘導体；

(c) 下記の構造式：

【化3】



〔式中、X=H、OH、CH₂O(CH₂CHY₀)_aH又はOM（ここでOMは金属陽イオンである）であり；n=2~7；R=(CH₂CHY₀)_c（ここで、Y=H又はCH₃）；a、b及びcは独立して0~25であり；そしてCH₂CHY₀単位の総数は0~125である〕を有する化合物；

(d) ピラノシド及び下記の構造式：

【化4】

〔式中、Y=H又はCH₃）であり；n=1~20；aは独立して0~20であり；そしてCH₂CHY₀単位の総数は3~200である〕を有する脂肪族ポリアミンのポリオキシアルキレン誘導体からなる群から選択される請求項1記載のインク組成物。

【請求項3】 着色剤が顔料及び高分子分散剤を含む顔料分散体である請求項2記載のインク組成物。

【請求項4】 着色剤が染料である請求項2記載のインク組成物。

【請求項5】 カール防止剤が構造式(a)を有する化合物である請求項2記載のインク組成物。

【請求項6】 R_3 及び R_4 が独立して H 及び $C_n H_{2n+1}$ (ここで、 $n = 1 \sim 4$) からなる群から選択される請求項5記載のインク組成物。

【請求項7】 カール防止剤が2,2-ジメチル-1,3-ブロバンジオールである請求項5記載のインク組成物。

【請求項8】 R_3 が $N X Z$ (ここで、 X は H 、 C_3H_7 、 C_2H_5 及び C_2H_4OH からなる群から選択される) である請求項5記載のインク組成物。

【請求項9】 CH_2CHY_0 単位の総数 = 2 ~ 50 である請求項5記載のインク組成物。

【請求項10】 カール防止剤が3-メチル-1,3,5-ペンタントリオールである請求項5記載のインク組成物。

【請求項11】 カール防止剤が構造式(b)を有する化合物である請求項2記載のインク組成物。

【請求項12】 CH_2CHY_0 単位の総数 = 3 ~ 50 である請求項11記載のインク組成物。

【請求項13】 カール防止剤が2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-ブロバンジオールである請求項11記載のインク組成物。

【請求項14】 カール防止剤が2-メチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-ブロバンジオールである請求項11記載のインク組成物。

【請求項15】 カール防止剤がソルビトールである請求項11記載のインク組成物。

【請求項16】 カール防止剤が構造式(c)を有する化合物である請求項2記載のインク組成物。

【請求項17】 カール防止剤がアルファ-D-グルコースである請求項16記載のインク組成物。

【請求項18】 カール防止剤が構造式(d)を有する化合物である請求項2記載のインク組成物。

【請求項19】 カール防止剤がメチルアルファ-D-グルコシドのオキシアルキレン誘導体である請求項18記載のインク組成物。

【請求項20】 カール防止剤が構造式(e)を有する化合物である請求項2記載のインク組成物。

【請求項21】 カール防止剤が200 ~ 400 の範囲の分子量を有するトリエチレングリコール、テトラエチレングリコール及びポリエチレングリコールからなる群から選択される請求項20記載のインク組成物。

【請求項22】 カール防止剤が構造式(f)を有する化合物である請求項2記載のインク組成物。

【請求項23】 カール防止剤がエチレンジアミンのボリオキシエチレン誘導体である請求項22記載のインク組成物。

【請求項24】 上記高分子分散剤がブロックコポリマーを含む請求項3記載のインク組成物であって、インク組成物の総重量を基礎にして約0.1 ~ 8%の顔料、0.1 ~ 8%のブロックコポリマー及びカール防止剤の重量

と一緒にして84 ~ 99.8%の水性担体媒質を含むインク組成物。

【請求項25】 インク組成物の総重量を基礎にして約0.01 ~ 20%の染料及びカール防止剤の重量と一緒にして80 ~ 99.99%の水性担体媒質を含む請求項4記載のインク組成物。

【請求項26】 A B ブロックポリマー、B A B ブロックポリマー、A B C ブロックポリマー及びランダムポリマーからなる群から選択されるポリマーをさらに含む請求項4記載のインク組成物。

【請求項27】 上記インクが改良された色域を有するインクジェットプリンター用水性染料系インクセットの一部であり、上記インクセットがシアニンインク、マゼンタインク及びイエローインクを含み、上記インクがそれぞれカール防止剤を含有する請求項4記載のインク組成物。

【請求項28】 シアンインクが1.75 ~ 2.5%のアシッドブルー9染料を含有し、イエローインクが1.75 ~ 3%のアシッドエロー23染料を含有し、マゼンタインクが1 ~ 3%のリアクティブ反応性レッド180染料及び0.3 ~ 1.5%のアシッドレッド52染料を含有する請求項27記載のインク組成物。

【請求項29】 カール防止剤がインクの総重量を基礎にして10 ~ 75重量%の量で存在する請求項1記載のインク組成物。

【請求項30】 上記インク組成物が約18 ~ 70 dyne/cmの表面張力及び20°Cで20 cP以下粘度を有するジェットインクを含有する請求項1記載のインク組成物。

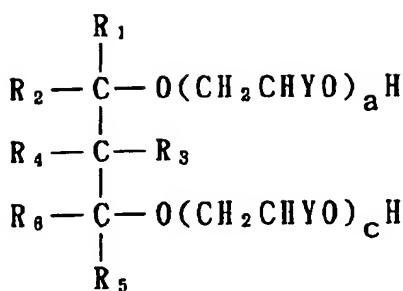
【請求項31】 さらに界面活性剤を含有する請求項1記載のインク組成物。

【請求項32】 本質的にインク組成物を普通紙支持体に施す工程からなる普通紙プリントエレメントの紙のカールの低減方法であって、上記インク組成物が水性担体媒質、着色剤及び上記普通紙支持体のカールを実質的に除去するのに十分な量の少なくとも1つのカール防止剤を含有することを特徴とする方法。

【請求項33】 カール防止剤が25°Cで少なくとも4.5%の水溶解度を有し、

40 (a) 1,3-ジオール類、1,3,5-トリオール類、アミノ-1,3-ジオール類及び下記の構造式：

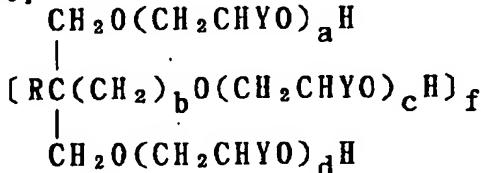
【化5】



[式中、R¹、R₂、R₄、R₅及びR₆は独立してH、C_nH_{2n+1}（ここでn=1～4）又はC_nH_{2n}O（CH₂CHY₀）_bH（ここでn=1～6及びb=0～25）であり；R₃=H、C_nH_{2n+1}（ここでn=1～4）、C_nH_{2n}O（CH₂CHY₀）_bH（ここでn=1～6及びb=0～25）又は（CH₂）_cNXZ（ここでX及びZは独立してH、CH₃、C₂H₅又はC₂H₄O（CH₂CHY₀）_dH（ここでd=0～25及びe=0～3））であり；Y=H又はCH₃；a及びcは独立して0～25であり；そしてCH₂CHY₀単位の総数は0～100である]を有するそのポリオキシアルキレン誘導体；

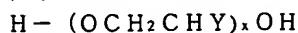
(b) ポリオール類及び下記の構造式：

【化6】



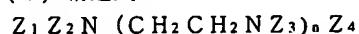
[式中、R=H又はC_nH_{2n+1}（ここでn=0～4）であり；a、b、c及びdは独立して0～30であり；Y=H又はCH₃；そしてCH₂CHY₀単位の総数は0～120である]を有するそのポリアルコキシアルキレン誘導体；

(e) 下記の構造式：



(式中、Y=H又はCH₃、及びx=3～20)；及び

(f) 構造式：

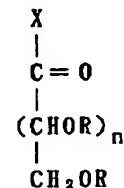


[式中、Z₁、Z₂、Z₃及びZ₄は独立して（CH₂CHY₀）_aH（ここで、Y=H又はCH₃）であり；n=1～20；aは独立して0～20であり；そしてCH₂CHY₀単位の総数は3～200である]を有する脂肪族ポリアミンのポリオキシアルキレン誘導体からなる群か

[式中、Rは独立してH、C_nH_{2n+1}（ここでn=0～4）又はCH₂O（CH₂CHY₀）_eHであり；Y=H又はCH₃；b=0又は1；a、c、d及びeは独立して0～40であり；f=1～6；そしてCH₂CHY₀単位の総数は0～100であるが、但しa、b、c及びd=0、及びf=1である場合はRはHではなく、a、c及びd=0並びにb及びf=1である場合はeは0でない]を有するそのポリオキシアルキレン誘導体；

(c) 下記の構造式：

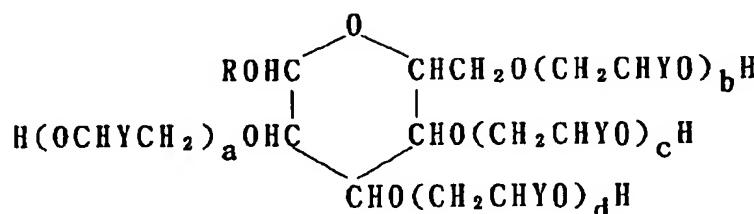
【化7】



[式中、X=H、OH、CH₂O（CH₂CHY₀）_aH、O（CH₂CHY₀）_bH又はOM（ここでOMは金属陽イオンである）であり；n=2～7；R=（CH₂CHY₀）_c（ここで、Y=H又はCH₃）；a、b及びcは独立して0～25であり；そしてCH₂CHY₀単位の総数は0～125である]を有する化合物；

(d) ピラノシド及び下記の構造式：

【化8】



ら選択される請求項32記載の方法。

【請求項34】 カール防止剤が構造式(a)を有する化合物である請求項33記載の方法。

【請求項35】 カール防止剤が構造式(b)を有する化合物である請求項33記載の方法。

【請求項36】 カール防止剤が構造式(c)を有する化合物である請求項33記載の方法。

【請求項37】 カール防止剤が構造式(d)を有する化合物である請求項33記載の方法。

【請求項38】 カール防止剤が構造式(e)を有する化合物である請求項33記載の方法。

【請求項39】 カール防止剤が構造式(f)を有する化合物である請求項33記載の方法。

【請求項40】 上記着色剤が顔料及び高分子分散剤を含有する請求項33記載の方法。

【請求項41】 上記着色剤が染料を含有する請求項3記載の方法。

【請求項42】 上記インク組成物がさらにA B ブロックポリマー、B A B ブロックポリマー、A B C ブロックポリマー及びランダムポリマーを含有する請求項41記載の方法。

【請求項43】 上記インク組成物がインクジェットインクを含有し、上記インクを支持体に施す上記工程が上記インクをインクジェットプリンターを用いて施すことを含む請求項33記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】 本発明は水性インク、より詳細には印刷した普通紙エレメントのカールを除去する水性インクジェットインク組成物に関する。

【0002】

【発明の背景】 インクジェットプリントは、電子デジタル信号に反応して紙又は透明フィルムのような支持体上に付着されるインク滴を生じる非衝撃性方法である。熱又はパブルジェット式ドロップ・オン・デマンド (drop-on-demand) インクジェットプリンターは、オフィス及び家庭のパソコン用出力として広く用いられている。インクジェットプリントに用いられる水性インクは、主成分として水を有する。水は、大部分が有機溶媒で構成される非水性インクに対して非毒性で、非可燃性で、環境に有害でないという利点を有する。水はまた、分散顔料又は溶解染料用の優れた媒質でもある。

【0003】 しかしながら、大量の水を濃縮して用いることはいくつかの不利益を伴う。水は低沸点有機溶媒に比べて蒸発速度が遅く、このことが乾燥速度を低減させ、したがってプリント速度を低減させる。水はさらに紙と相互作用して、紙のしわ及び紙のカールとして知られている2つの主なゆがみを引き起こす。紙のしわは、衝撃、くぼみ及び他の不整を印刷紙上に無作為に生じさせて紙の外見にしわを作るゆがみである。カールは、紙の縁が紙の中心に向かって移動する現象である。カールの方向は、紙のプリントされた側であるか、或いはプリントされていない側であることもある（後者は“逆カール”として知られている）。

【0004】 カールはプリント直後に現れることがあるか、又は現れるのに1日又は2日を要することがある。その最終状態では、紙シートは管の形態を取る。カールした紙は積み重ねたり、シートに広げたりできず、そのためユーザーは非常な不便をきたす。カールしたシートは広げたり又は保存するのが難しく、媒質供給、トラッキング及びプリント整合のような近平面性を要する工程に用いることができない。カールはベタ充填プリント (solid fill printing) で最も一般的で、したがって本章のプリントに対照するものとして図表において最も深刻な問題である。同じ理由で、それは主として図表

が顕著な4色プリントにおける関心事である。発熱体（一般に水性インクの乾燥速度を増すために用いられる）を使用すると紙のカールが促されることは公知である。

【0005】 熱ローラー及び張力アプリケーターのようなカールを低減するための種々の機械的装置が試みられてきた。これらの装置は辺縁部で有効なだけで、プリンターの経費及び寸法をかなり増大させる（カールを低減するために用いられる熱ローラーは乾燥速度を増すために用いられるヒーターとは異なる。前者の熱ローラーの場合、熱はプリント後に紙の両側にかけられるが、後者のヒーターの場合、熱はプリント工程中にかけられる）。

【0006】 プリント媒質を改質することによりカールを低減することも公知である。しかしながら、このアプローチは、経費がかかり、かつ広範囲のオフィス用紙、特に電子写真複写機用紙市場に販売されているものを使い得るプリンター、又はいわゆる“普通紙”プリンターを消費者が圧倒的に好むために、非常に望ましくない。したがって、紙カールを生じることなく全ページ図表にプリントし得る水性インク組成物が当業界には必要であり、したがって経費のかかる、非効率なそして厄介な機械的装置又は特別なプリント媒質が必要でなくなる。

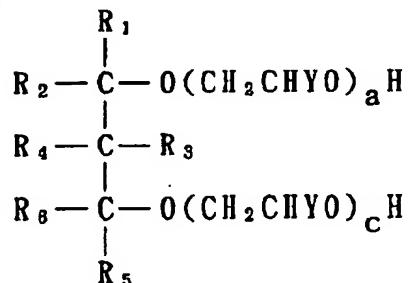
【0007】 本発明のインク組成物は、つまりコゲーション (kogation)、低プリント品質又は保存不安定性の誘発といったようないかなる有害な作用も伴わずに、そして装備又は媒質を修正することにより得られるよりももっと低コストで上記の必要を満たす。

【0008】

【発明の概要】 ある態様において、本発明は、水性担体媒質、着色剤及び普通紙印刷エレメントのカールを実質的に除去するのに十分な量の少なくとも1つのカール防止剤を含む水性インク組成物を提供する。着色剤は顔料分散体又は染料である。カール防止剤は25°Cで少なくとも4.5%の水溶解度（水100グラム当たり4.5グラム）を有し、好ましくは：

【0009】 (a) 1,3-ジオール類、1,3,5-トリオール類、アミノ-1,3-ジオール類及び下記の構造式：

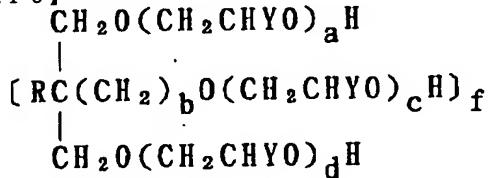
【化9】



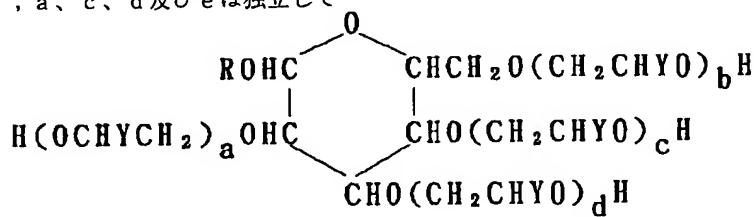
〔式中、R₁、R₂、R₄、R₅及びR₆は独立してH、C_nH_{2n+1}（ここでn=1~4）又はC_nH_{2n}O（CH₂CH_YO）_bH（ここでn=1~6及びb=0~25）であり；R₃=H、C_nH_{2n+1}（ここでn=1~4）、C_nH_{2n}O（CH₂CH_YO）_bH（ここでn=1~6及びb=0~25）又は（CH₂）_cNXZ（ここでX及びZは独立してH、CH₃、C₂H₅又はC₂H₄O（CH₂CH_YO）_dH（ここでd=0~25及びe=0~3））であり；Y=H又はCH₃；a及びcは独立して0~25であり；そしてCH₂CH_YO単位の総数は0~100である〕を有するそのポリオキシアルキレン誘導体；

【0010】(b) ポリオール類及び下記の構造式：

【化10】

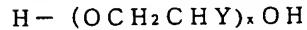


〔式中、Rは独立してH、C_nH_{2n+1}（ここでn=0~4）又はCH₂O（CH₂CH_YO）_eHであり；Y=H又はCH₃；b=0又は1；a、c、d及びeは独立して



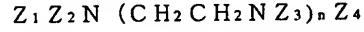
〔式中、R=H又はC_nH_{2n+1}（ここでn=0~4）であり；a、b、c及びdは独立して0~30であり；Y=H又はCH₃；そしてCH₂CH_YO単位の総数は0~120である〕を有するそのポリアルコキシアルキレン誘導体；

【0013】(e) 下記の構造式：



〔式中、Y=H又はCH₃、及びx=3~20〕；及び

(f) 構造式：



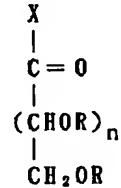
〔式中、Z₁、Z₂、Z₃及びZ₄は独立して（CH₂CH_YO）_aH（ここで、Y=H又はCH₃）であり；n=1~20；aは独立して0~20であり；そしてCH₂CH_YO単位の総数は3~200である〕を有する脂肪族ポリアミンのポリオキシアルキレン誘導体からなる群から選択される。

【0014】別の態様では、本発明は、特にインク組成物を普通紙支持体に施す工程からなる普通紙プリント素子の紙カールを低減する方法であって、上記のインク組成物が水性担体媒質、着色剤及び上記の支持体の紙カールを実質的に除去するのに十分な量の少なくとも1つの

0~40であり；f=1~6；そしてCH₂CH_YO単位の総数は0~100であるが、但し a、b、c及びd=0、及びf=1である場合はRはHではなく、a、c及びd=0並びにb及びf=1である場合はeは0でない〕を有するそのポリオキシアルキレン誘導体；

【0011】(c) 下記の構造式：

【化11】



〔式中、X=H、OH、CH₂O（CH₂CH_YO）_aH、O（CH₂CH_YO）_bH又はOM（ここでOMは金属陽イオンである）であり；n=2~7；R=（CH₂CH_YO）_c（ここで、Y=H又はCH₃）；a、b及びcは独立して0~25であり；そしてCH₂CH_YO単位の総数は0~125である〕を有する化合物；

【0012】(d) ピラノシド及び下記の構造式：

【化12】

30 カール防止剤を含むことを特徴とする方法を包含する。【0015】カールを除去するという利点の他に、驚くべきことに本発明のインクはさらに特定の用途に有益であるということが見いだされた。例えば、以下でさらに詳しく説明するように、本明細書に記載されているカール防止剤を用いたある種のインクで“パドリング”を制御し得るということが判明した。“パドリング”とは、ペンノズルからカバーブレート上にインクが広がることを示し、これはプリント時に欠陥を生じる恐れがある。本発明の染料系インクが彩度及び色域の増大を引き起こすことも見出されたが、これにより従来可能であったよりも染料濃度の範囲が広くなり、インクを処方するに際して汎用性がさらに増した（米国特許第5,118,350号参照）。

40 【0016】さらに、当業者は、上記に列挙した多数の化合物が他の目的のためのインクジェットインク用の公知の添加剤であるということを認識している。例えば、米国特許第5,100,469号は、0.1ないし約8重量%のメソーエリトリトール、トリメチロールアルキル化合物、トリメチロールアルキルアミン又はその塩を添加することによりプリントインクジェットインクの乾燥速度が改

良され得ることを教示する。同様に、特開平2-14262号及び特開平2-14260号公報は、1.0~10重量%の低級アルコールと組み合わせて、それぞれ0.5~2.5重量%のトリメチロールエタン又はトリメチロールプロパンを有する速乾性染料系インクジェットインクを教示する。

【0017】また、多数のこのような化合物は公知の保湿剤である。しかしながら、一般にこれらの化合物は本明細書に教示されたカール防止利益を得るには低過ぎる濃度で用いられてきた。それにもかかわらず、これらの化合物はカール防止作用を生じるのに十分な濃度で用いた場合は、依然として有効な保湿剤であることが見出されていた。

【0018】

【発明の詳述】本発明の水性インクは特に、概してインクジェットプリンター、とりわけ熱インクジェットプリンターに使用するのに適している。本インク組成物は顔料及び染料系インクの両方を包含する。インクは特定のインクジェットプリンターの要件に適合して当業界で十分公知である、つまりのとれた光安定性、汚れ耐性、粘度、表面張力、光学濃度、低毒性、高物質相溶性及び乾燥速度を提供する。

【0019】水性担体媒質

水性担体媒質は、水又は水とカール防止剤以外の少なくとも1つの水溶性有機溶媒との混合物である。一般に脱イオン水を用いる。水溶性有機溶媒は十分公知であって、その代表例は米国特許第5,085,698号に開示されている（その記載内容を参照によって本明細書に加入する）。水と水溶性有機溶媒との好適な混合物の選択は、望ましい表面張力及び粘度、選択した着色剤、インクの乾燥時間、並びにインクがプリントされる媒質支持体の要件による。少なくとも2つの水酸基を有する水溶性有機溶媒（例えば、ジエチレングリコール）と脱イオン水との混合物が水性担体媒質として好ましい。

【0020】水と有機溶媒との混合物を水性担体媒質として用いる場合、水はカール防止剤の重量を含めた水性担体媒質の総重量を基礎にして30重量%~95重量%、好ましくは60重量%~95重量%の水性担体媒質を含有する。水性担体媒質の量（カール防止剤の重量を含む）は、有機顔料を選択する場合はインクの総重量を基礎にして約70~99.8%、好ましくは約84~99.8%、無機顔料を選択する場合は約25~99.8%、好ましくは約70~99.8%、そして染料を選択する場合は80~99.8%の範囲である。

【0021】着色剤

本発明において有用な着色剤は顔料分散体及び染料である。“顔料”という用語は、不溶性の粒状状態で使用される着色剤を意味する。“染料”という用語は、可溶性状態で用いられる着色剤を意味する。“顔料分散体”という用語は、当業界で公知のようにそして本明細書中に

用いられているように、顔料と分散剤との混合物を示す。好ましくは、分散剤は高分子分散剤である。

【0022】染料：本発明に有用な染料としては、陰イオン性、陽イオン性、両性及び非イオン性染料が挙げられる。このような染料は当業者には十分公知である。陰イオン性染料は水性溶液中で着色陰イオンを生じる染料であり、陽イオン性染料は水性溶液中で着色陽イオンを生じるものである。一般に、陰イオン性染料はイオン部分としてカルボン酸又はスルホン酸基を含有する。陽イオン性染料は通常、第四級窒素基を含有する。両性染料は陰イオン性、陽イオン性であるか又は溶液pHの関数として両方の電荷を有する。ある種の非イオン性染料は、水性インクに用いるのに十分な水溶解度を有する。水性担体媒質中で不十分な溶解度を有する染料は顔料として処理し、下記と同様の方法で水性インクに用いるために分散し得る。

【0023】上記の全種類の染料は一般にその最終用途によって分類される。本発明のより有用な種類の染料のいくつかは酸性、塩基性、直接、食用、分散、媒染、バット、溶媒及び反応性染料である。これらの種類のあらゆる染料は、1つ又はそれ以上の独特な官能基、例えばニトロソ化合物、ニトロ化合物、アゾ化合物、スチルベン化合物、トリアリールメタン化合物、キサンタン化合物、キノリン化合物、チアゾール化合物、アジン化合物、オキサジン化合物、チアジン化合物、アミノケトン化合物、アントラキノン化合物、インジゴイド化合物及びフタロシアニン化合物、ジフェニルメタン化合物、アクリジン化合物、キノリン化合物、メチル又はポリメチル化合物、イングアミン又はインドフェニル化合物を有し、これらはすべて当業者には十分公知である。インク組成物に用いられる染料の色及び量は、大いに選択の関数であって、主としてインクを用いて達成されるプリントの望ましい色、染料の純度及びその濃度によっている。染料が低濃度であると十分な色鮮やかさが生じない。高濃度ではプリントヘッド性能が不十分であったり或いは許容できない暗色を生じたりする。染料は、インクの総重量を基礎にして0.01~20重量%、好ましくは0.05~8重量%、さらに好ましくは0.1~5重量%の量で存在する。

【0024】顔料：分散に有用な顔料は、広範囲の有機及び無機顔料を単独で又は組み合わせて含有する。水性担体媒質に実質的に不溶性の染料もここに記載され得る。顔料粒子は、インクジェットプリント装置を通過する、特に通常10~50ミクロンの範囲の直径を有する突出ノズルでのインクを易流動性にさせるに十分に小さい必要がある。粒径はさらに、顔料分散体の安定性に影響を及ぼす。微小粒子のブラウン運動は、粒子の沈降を防ぐのに役立つ。粒径が小さいと、最大色濃度にとっても望ましい。有用な粒径の範囲は約0.005ミクロン~15ミクロンである。好ましくは顔料の粒径は0.0

0.5～5ミクロンであり、最も好ましくは0.01～0.5ミクロンである。

【0025】選択された顔料は、乾燥又は湿润形態で用い得る。例えば、顔料は通常水性媒質中で製造され、その結果生じる顔料は水湿润性プレスケーキとして得られる。プレスケーキ形態では、顔料は乾燥形態である場合のような程度には凝集しない。したがって、水湿润性プレスケーキ形態の顔料は乾燥顔料からインクを製造する工程におけると同等の解凝集を必要としない。本発明を実施するに際して用い得る代表的な市販の乾燥及びプレスケーキ顔料は、前述の米国特許第5,085,698号に開示されている。

【0026】金属又は金属酸化物の微細粒子を用いて本発明を実施してもよい。例えば、金属及び金属酸化物は、磁気インクジェットインクの調製に適している。微細粒径の酸化物、例えばシリカ、アルミナ、チタニア等を選択してもよい。さらに、微細粉碎金属粒子、例えば銅、鉄、スチール、アルミニウム及び合金を適切な用途のために選択し得る。有機顔料の場合、インクは約30重量%まで顔料を含有し得るが、しかし大半の熱インクジェットプリント用途には、一般には総インク組成物の重量の約0.1～15%、好ましくは約0.1～8%である。無機顔料を選択する場合、インクは有機顔料を用いたインクに比べて高い重量%の顔料を含有する傾向があり、無機顔料は一般に有機顔料より高い比重を有するために、いくつかの場合には約7.5%という高さである。

【0027】分散剤：高分子分散剤は、顔料用の好ましい分散剤である。本発明の実施に適した高分子分散剤としては、A-B、B-A又はA-B-Cプロックコポリマーが挙げられる。ベンノズルをふさぐ傾向がある高分子種を含まないために、基トランスファー重合法により製造される高分子分散剤が最も好ましい。好適なA-B又はB-A-Bプロックコポリマー及びその合成は、前述の米国特許第5,085,698号に開示されている。好適なA-B-Cトリプロックコポリマー及びそれらの合成は、M et al., USN 07/838,181 (1992年2月20日出願) (その記載内容を参照によって本明細書に加入する) に開示されている。ランダムコポリマーは分散剤として用い得るが、それらは顔料分散体を安定化するのにプロックポリマーと同様には有効でなく、したがって好ましくない。

【0028】高分子分散剤は一般に、総インク組成物の約0.1～30重量%、好ましくは約0.1～8重量%の範囲で存在する。顔料粒子の分散安定性は、高分子分散剤が不十分に存在すると悪影響を受ける。好ましい高分子分散剤化合物の他に、或いは代わりに、界面活性剤化合物を分散剤として用いてもよい。これらの例としては、陰イオン性、陽イオン性、非イオン性又は両性界面活性剤が挙げられる。非高分子並びにいくつかの高分子分散剤の詳細な一覧表は、McCutcheon's Functional M

aterials, North American Edition, 1990 Manufacturing Confection Publishing Co., Glen Rock, NJ, 07452の分散剤に関する節 (110～128ページ) に示されている (その記載内容を参照によって本明細書に加入する)。

【0029】カール防止剤

本発明に用いるのに適したカール防止剤は、ポリヒドロキシ基とアルキレンオキシドとの反応によって得られるポリヒドロキシ基及び/又はポリオキシアルキレン基を含有する。本化合物は、25℃で少なくとも4.5%の水溶度 (水100部中にカール防止剤4.5部) を有し、下記に開示した種類の化合物に代表される。

【0030】(a) 1,3ジオール類、1,3,5-トリオール類、アミノ-1,3-ジオール類又は上記の構造式を有するそれらのポリオキシアルキレン誘導体は、本発明に用いるのに適した第一の種類のカール防止剤を構成する。この種類に含まれるカール防止剤の例として2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、1,2,4-ブタントリオール、3-メチル-1,3,5-ペンタントリオール、1,3,5-ペンタントリオール、2,4-ペンタジオール、2-メチル-2,4-ペンタジオール、1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-2,2',2''-ニトリロトリエタノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール及び2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオールが挙げられる。アミノ化合物は、塩酸のような鉱酸で全部又は一部中和し得る。ポリオキシアルキレン化合物は、上記一覧の化合物から誘導される。

【0031】(b) 本発明に用いるのに適した別の種類のカール防止剤は、ポリオール及び上記構造式を有するそのオキシアルキレン誘導体より成る。この種類においては、“ポリオール”という用語は、水酸基又はヒドロキシメチル基を主鎖に結合する3～8個の水酸基を有する化合物を意味する。“オキシアルキレン誘導体”という用語は、水酸基上で水素を置換する1つ又はそれ以上のオキシアルキレン反復単位を意味する。この種類のポリヒドロキシ化合物のいくつかの例として2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、トリメチロールブタン、メゾーエリトリール、D-、L-及びDL-トレイトール、アドニトール、D-及びL-アラビトール、キシリトール、ズルシトール、L-イジトール、D-マンニトール、D-ソルビトール及びラセミソルビトールが挙げられる。

【0032】ポリオキシアルキレン誘導体は、上記の群からのポリヒドロキシ化合物から誘導される。未反応グ

リセロールは有効なカール防止剤であることが見出されなかつたし、未反応ベンタエリトリトールは十分な水溶解度を有していない。しかしながら、グリセロール及びベンタエリトリトールのポリオキシアルキレン誘導体は有用なカール防止剤であることが判明している。オキシアルキル化のための他の有用なトリオールは、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン及び1, 2, 6-ヘキサントリオールである。ポリオール／アルキレンオキシド縮合物のいくつかの市販の例としては、Liponic^(R) EG 1、Liponic^(R) SO-20 (Lipo Chemicals Co., Paterson, NJ) ; Photonal^(R) PHD 7149, Photonal PHD 7155 (Henkel Corporation; Ambler, PA) ; Voranol^(R) 230-6 60, Voranol^(R) 234-630 (Dow Chemical Co., Midland, MI) ; Fomrez^(R) T-279, Fomrez^(R) T-315, Fomrez^(R) ET-190及びFomrez^(R) ET-250 (Witco Corporation, Organics Division; New York, NY) が挙げられる。

【0033】(c) アルドース、ケトース、アルドン酸、可溶性金属アルドン酸塩、及びそのポリアルコキシアルキレン誘導体は、種類(c)のカール防止剤を構成する。これらの化合物の例としては、D-及びL-型のエリトロース、トレオース、アラビノース、リボース、リキソース、キシロース、グルコース、マンノース、アルトロース、アロース、タロース、ガラクトース、イドース、グロース及び上記の対応するアルドン酸が挙げられる。後者の例は、D-グルコン酸、D-マンノン酸、D-アルトロン酸及びD-アラロン酸である。可溶性金属アルドン酸塩の例はグルコン酸カリウムである。

【0034】(d) ピラノシド及びそれらのポリアルコキシアルキレン誘導体は本発明に用いるためのその次の種類のカール防止剤を構成する。その例としては、メチルアルファー-D-グルコシド及びメチルベーター-D-アロシドが挙げられる。ポリオキシアルキレン誘導体としては、Amerchol, Edison NJ から入手可能なQucam R製品が挙げられる。

【0035】(e) 種類(e)に含まれるカール防止剤は、上記の構造式を有するポリ(アルコキシエチレン)化合物である。この種類の代表的化合物としては、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ベンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、オクタエチレングリコール、ポリエチレングリコール200、ポリエチレングリコール400、ポリエチレングリコール1000等が挙げられる。ジエチレングリコールは有効なカール防止剤ではない。より高い分子量の化合物はインクに過剰な粘度を付与し、顔料分散体の凝集を引き起こす可能性があって、効果がほとんどないカール防止剤である。したがって、このような化合物は好ましくない。

【0036】(f) 最後の種類のカール防止剤は脂肪族ポリアミンのポリオキシアルキレン誘導体、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテ

トラアミン等のポリオキシアルキレン誘導体を含む。トリエチレンテトラアミンのポリアルキレン誘導体の市販の例としては、Fomrez K-22-66 (Witco Corporation, Organics Division; New York, NY) である。アミン基は、鉛酸、例えば塩酸で全部又は一部中和され得る。

【0037】上記の種類の範囲内及びそれに含まれる化合物の混合物も本発明に有用である。種類(a)又は(b)からのある化合物と種類(e)からのある化合物との混合物が特に好ましく、この場合、選択された化合物の1つはカール防止混合物の総重量を基礎にして10~90%、好ましくは25~75%の量で存在する。種類(a)~(f)の化合物のポリオキシアルキレン誘導体は、エチレン又はプロピレンオキシドから、あるいは両方のオキシドの組み合わせから調製されるが、しかしエチレンオキシド又はエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの混合物が好ましい。単一アルキレンオキシドとの反応は、各々の水酸基上の種々の程度のオキシアルキル化を有する化合物の混合物を生じ得る。したがって、上記の構造式はある範囲のオキシアルキレン単位を含有する平均組成物を基礎にしている。プロピレン及びエチレンオキシドのランダム及びブロックコポリマー鎖を用いてもよい。例えば、ポリヒドロキシ化合物を先ずプロピレンオキシドと反応させ、次いで順次エチレンオキシドで終結させる。

【0038】多くの場合、種々の水酸基又はそれらのアルコキシド塩は非等価位置にある。したがって、立体因子及び求核性によってそれらは異なる割合でアルキレンオキシドと反応し得る。したがって、同一化合物内の種々の水酸基は異なる重合程度を有し得る。紙カールを実質的に除去する際に有効であるためには、カール防止剤はインク組成物の総重量を基礎にして少なくとも10重量%の量で存在しなければならない。カール防止剤の許容可能範囲はインクの総重量を基礎にして10~75%、好ましくは12~55%、最も好ましくは15~30%である。

【0039】その他の成分
該インクはその他の成分を含有し得る。例えば、上記の界面活性剤を用いて表面張力を変え、並びに浸透を最小にし得る。しかしながら、界面活性剤は顔料分散体を不安定にし得るため、界面活性剤と他のインク成分との相溶性を確保するよう注意する必要がある。水性インクにおいては、界面活性剤はインクの総重量を基礎にして0.01~5%、好ましくは0.2~3%の量で存在する。微生物の増殖を阻止するためにインク組成物中に殺生物剤を用いる。このような殺生物剤の例としては、Dowcides^(R) (Dow Chemical, Midland, MI)、Nuosept^(R) (Hüls America, Inc., Piscataway, NJ)、Oridines R (Olin Corp., Cheshire, CT)、Nopcoctides^(R) (Henkel Corp., Ambler, PA)、Troysans^(R) (Troy Chemical Corp., Newark, NJ) 及び安息香酸ナトリウムが挙げら

れる。

【0040】さらに、重金属不純物の有害作用を除去するためにはEDTAのような金属イオン封鎖剤を含有させてもよい。その他の公知の添加剤、例えば粘度調整剤、及びその他のアクリル系又は非アクリル系ポリマーを加えてインク組成物の種々の特性を改良してもよい。上記のように、本発明の多数のカール防止剤は多数のインクジェットインク処方物のための有効な保湿剤である。

【0041】インク調製

本発明のインク組成物は、他のインクジェットインク組成物と同一の方法で調製する。着色剤として顔料分散体を用いる場合、分散体は水中で選択された顔料と分散剤を予備混合して調製する。分散工程は、米国特許第5,026,427号に記載されているように、水平ミニミル、ボールミル、アトリッター中で、又は少なくとも10000psiの液体圧力で液体ジェット相互作用室内の複数のノズルに混合物を通して、水性担体媒質中の顔料粒子の均質分散を生じることにより達成し得る。浸透又はデキャップ(decap)特性を改良し得る他の補助溶剤を分散工程中に存在させてもよい。

【0042】染料を着色剤として用いる場合は、分散剤は存在せず、顔料解凝聚の必要がない。染料系インクは、分散装置よりはむしろ十分攪拌した容器で調製する。濃縮形態のインクジェットインクを作るのは一般に望ましく、これはその後好適な液体で希釈してインクジェットインクプリント系で用いるのに適切な濃度とする。希釈により、インクを特定の用途に対して望ましい粘度、色、色相、彩度、濃度及びプリント域被覆に調整する。

【0043】インク特性

ジェット速度、小滴の分離長、滴下サイズ及び流れ安定性は、インクの表面張力及び粘度に大いに影響される。インクジェットプリント系で使用するのに適したインクジェットインクは、20°Cで約18dynes/cm～約70dynes/cm、さらに好ましくは20dynes/cm～約50dynes/cmの範囲の表面張力を有する必要がある。許容しうる粘度は、イメージ整定及び熱インクジェット燃焼補充頻度とに関する適切な流動学により20°Cで20cP以下、好ましくは約1.0cP～約10.0cPの範囲である。

【0044】インクは、広範囲の突出条件に適合可能な物理的特性、即ち熱インクジェットプリント装置のための駆動電圧及びパルス幅、ドロップ・オン・デマンド装置又は連続装置のための圧力素子の駆動周波数、並びにノズルの形状及び寸法を有する。それらは、連続、圧電ドロップ・オン・デマンド及び熱又はバブルジェットドロップ・オン・デマンドの種々のインクジェットプリンターで使用してもよいし、特に熱インクジェットプリンターで使用するのに適合する。インクは長期間の優れた保存安定性を有し、インクジェット装置内に詰ま

らない。本発明のインクは普通紙素子をプリントする場合に用いるのに特に有益であるが、種々のプリント媒質、例えば繊維製品、透明物等に用いるのにも適している。プリントされたインク像は明瞭な色調を有し、高密度である。インクはインクジェットプリント装置の構成部品と相容性であって、それらは本質的に無臭である。

【0045】上記のように、本発明のインク組成物は、驚くべきことにつ加的利点を提供することが見出された。例えば、本発明のシアン、マゼンタ及びイエロー染料系インク組成物を含有するインクセットは、同じ染料濃度を有しカール防止剤を含まない染料系インクと比較して、普通紙色域の顕著な改良を生じる。この色域増大は、一次及び二次色をより鮮明にし、紙全体の偏差を少なくする。このようなインク中の染料濃度を調整すると色域をさらに改良できるし、より対称的な色空間が得られる。上記の特質を有するインクジェットインクセットは、1.75～2.5%のアシッドブルー9染料を含有するシアンインク、1.75～3%のアシッドエロー23を含有するイエローインク、並びに1～3%のリアクティブレッド180及び0.3～1.5%のアシッドレッド52を含有するマゼンタインクを包含する。

【0046】本発明のインクの別の驚異的な利点は、それらの改良パドリング特性である。陰イオン性ポリマーを陰イオン性染料含有インクに添加してパドリング特性の改良を提供することは、LSSN 07/845,332 (1992年4月28日出願) (その開示内容は参考文献によって本明細書に含められる) から公知である。パドリングにおける同一の改良は有意に、より低いポリマー濃度(例えば約1.0%ポリマーに比して約0.25%ポリマー)を有する本発明のインクを用いて得られることが見出された。ポリマー濃度を低減すると、脱キヤップ性能が良好になり、生成柔軟性がより大きくなり、そしてコストが低減される。

【0047】

【実施例】以下の実施例で本発明をさらに説明する。部及びパーセントは、特に表記しない限り重量で示す。インク処方物中に用いた成分はすべて、特記しない限りAldrich Chemical, Milwaukee, WIから入手した。

【0048】操作A：ブチルメタクリレート//メタクリル酸(BMA//MAA=10//10)ABプロックポリマー(分子量2400)

1.2リットルフラスコに機械的攪拌器、温度計、N2入口、乾燥管出口及び添加漏斗を備えつけた。テトラヒドロフラン("THF")3750g及びp-キシレン7.4gをフラスコに入れた。次に、テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート触媒(アセトニトリルに溶解した1.0M溶液3.0ml)を加えた。開始剤1,1-ビス(トリメチルシリキシ)-2-メチルプロパン291.1g(1.25M)を注入した。フィード1

[テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート、

アセトニトリルに溶解した1.0M溶液3.0m1]を0分に開始し、150分に亘って添加した。フィードII [トリメチルシリルメタクリレート1976g (12.5M)]を0分に開始し、35分に亘って添加した。フィードIIの後、180分に完了した(モノマーの99%以上が反応した)。フィードIII [ブチルメタクリレート1772g (12.5M)]を開始し、30分間添加した。

【0049】400分の時点で、ドライメタノール780gを上記の溶液に添加し、蒸留を開始した。蒸留の第一段階中に、55℃未満の沸点を有する物質1300.0gをフラスコから除去した。除去されるメトキシトリメチルシラン(沸点=54℃)の理論量は、1144.0gであった。蒸留は二次段階で継続したが、その間沸点は76℃に上昇した。二次段階の蒸留中に、i-ブロバノール5100gを添加した。溶媒8007gすべてを除去した。この操作により、THF及びi-ブロバノールに溶解した52.5%BMA//MMAのABブロックポリマー溶液を生じ、これを用いて下記のように顔料濃縮物を調製した。上記の溶液19.05gを脱イオン水77.1gと混合した45.6%KOH3.86gで中和して10%ポリマー溶液を作った。この溶液を実施例13、18、27及び28に用いた。

【0050】操作B:ブチルメタクリレート//ブチルメタクリレート-共メタクリル酸(BMA//BMA/MAA=10//5/10)ABブロックポリマー(分子量3100)

3リットルフラスコに機械的攪拌器、温度計、N2入口、乾燥管出口及び添加漏斗を備えつけた。テトラヒドロフラン(THF)780g及びp-キシレン3.6gをフラスコに入れた。次に、触媒テトラブチルアンモニウムm2m1)を加えた。開始剤1,1-ビス(トリメチルシロキシ)-2-メチルプロパン72.0g(0.62M)を注入した。フィードI [テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート、アセトニトリルに溶解した1.0M溶液3.2m1]を開始し、130分に亘って添加した。フィードII [n-ブチルメタクリレート、220g (1.55M)及びトリメチルシリルメタクリレート490g (3.1M)]を0.0分に開始し、40分に亘って添加した。フィードIIが完了した30分後に(モノマーの99%以上が反応した)フィードIII [n-ブチルメタクリレート440g (3.1M)]を開始し、30分間添加した。

【0051】240分の時点で、ドライメタノール216gを上記の溶液に添加し、蒸留を開始した。蒸留の第一段階中に、55℃未満の沸点を有する物質210.0gをフラスコから除去した。蒸留は二次段階で継続したが、その間沸点は76℃に上昇した。二次段階の蒸留中に、i-ブロバノール900gを添加し、溶媒1438gすべてが除去されるまで蒸留を継続した。これによ

り、BMA//BMA/MAA=10//5/10ポリマーが57.7%固体で生じた。上記の溶液17.33gを脱イオン水78.0gと混合した45.6%KOH4.63gで中和して10%ポリマーストック溶液を作った。この溶液を実施例17に用いた。

【0052】実施例1~25

これらの実施例においては、染料系インクはすべて、全インク成分又はその水性ストック溶液を均質溶液が得られるまで一緒に混合して調製した。この溶液に必要量の水を攪拌しながら添加して、インクの全量を100グラムとした。染料は、市販メーカーから入手した。精製染料を用いた。顔料系インク(実施例19~23)はすべて、ジエチレングリコール46.1g、脱イオン水632g、FW18カーボンブラック顔料(DeGussa Corp., Allendale, NJ)150g及び操作Aからの52.5%ポリマー溶液142.9gを含有する分散濃縮物から調製し、45.6%KOH29.0gで中和した。

【0053】抵抗器の大きさが42~50ミクロンで30~40ミクロンのオリフィスを有する熱インクジェットヘッドに入れてインクを試験した。プリントを乾燥する

のに必要な時間の長さを低減するために熱を用いるインクジェットプリンター内にヘッドを置いた。機械的カール低減装置は用いなかった。悪い例をシミュレートするために、4分の1インチのマージンを有するダブルデンシティーブラックアウト(double density blackout)の全ページを種々の普通紙(以下に示す)を用いてプリントした。プリントした紙をプリント面を上にして平面上に置き、1時間、24時間、48時間、72時間及び96時間の間隔で紙の縁と平面との間の距離を測定することによりカール量を確定した。カールの許容しうる量は、美学、読み易さ及び取扱易さに基づいて、40mm未満であると定義された。

【0054】実施例1-対照

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 8.0g

アシッドブルー9, CAS#3844-45-9 2.2g

殺生物剤 0.3g

脱イオン水 89.5g

【0055】実施例2

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 8.0g

2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-ブロバン

ジオール 15.0g

アシッドブルー9 2.2g

殺生物剤 0.3g

脱イオン水 74.5g

【0056】実施例3-対照

ジエチレングリコール 10.0g

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0g

SilwetTM L-77 (Union Carbide Corp)

0.2g

アシッドブルー9 2.2 g

脱イオン水 83.6 g

【0057】実施例 4-対照

3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール 10.0 g

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g

SilwetTM L-77 0.2 g

アシッドブルー9 2.2 g

脱イオン水 83.6 g

【0058】実施例 5

2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-ブロバン

ジオール 10.0 g

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g

SilwetTM L-77 0.2 g

アシッドブルー9 2.2 g

脱イオン水 83.6 g

【0059】実施例 6

トリエチレングリコール 10.0 g

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g

SilwetTM L-77 0.2 g

アシッドブルー9 2.2 g

脱イオン水 83.6 g

【0060】実施例 7

テトラエチレングリコール 10.0 g

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g

SilwetTM L-77 0.2 g

アシッドブルー9 2.2 g

脱イオン水 83.6 g

【0061】実施例 8

ポリエチレングリコールMW400 10.0 g

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g

SilwetTM L-77 0.2 g

アシッドブルー9 2.2 g

脱イオン水 83.6 g

【0062】実施例 9

ソルビトール 10.0 g

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g

SilwetTM L-77 0.2 g

アシッドブルー9 2.2 g

脱イオン水 83.6 g

【0063】実施例 10

トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン 10.0 g

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g

SilwetTM L-77 0.2 g

アシッドブルー9 2.2 g

脱イオン水 83.6 g

【0064】実施例 11

ネオペンチルグリコール 7.5 g

テトラエチレングリコール 7.5 g

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g

SilwetTM L-77 0.2 g

アシッドブルー9 2.2 g

脱イオン水 78.6 g

【0065】実施例 12

2-メチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-ブロバン

ジオール 7.5 g

テトラエチレングリコール 7.5 g

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g

SilwetTM L-77 0.2 g

アシッドブルー9 2.2 g

脱イオン水 78.6 g

【0066】実施例 13

2-メチル-2-プロピル-1,3-ブロバンジオール

7.5 g

テトラエチレングリコール 7.5 g

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g

SilwetTM L-77 0.2 g

アシッドブルー9 2.2 g

脱イオン水 78.6 g

【0067】実施例 14

2,2-ジエチル-1,3-ブロバンジオール 7.5 g

テトラエチレングリコール 7.5 g

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g

SilwetTM L-77 0.2 g

アシッドブルー9 2.2 g

脱イオン水 78.6 g

【0068】実施例 15

2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-ブロバン

ジオール 7.5 g

テトラエチレングリコール 7.5 g

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4.0 g

SilwetTM L-77 0.2 g

アシッドブルー9 2.2 g

脱イオン水 78.6 g

【0069】実施例 16

2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-ブロバン

ジオール 18.0 g

ジブロビレンジグリコール 2.0 g

SilwetTM L-7607 0.5 g

操作Aからのブロックポリマー 2.5 g

アシッドブルー9 2.2 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 74.5 g

【0070】実施例 17

3-メチル-1,3,5-ペンタントリオール(Fluka Chemical) 16.0 g

SilwetTM L-7607 0.8 g

操作Bからのブロックポリマー 4.0 g

アシッドブルー9 2.2 g

殺生物剤 0.3 g

50 脱イオン水 76.7 g

【0071】実施例 18

2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパン
ジオール 4.0 g
3-メチル-1,3,5-ペンタントリオール 12.0 g
S i l w e tTM L-7607 0.8 g
操作Aからのブロックポリマー 4.0 g
アシッドブルー9 2.2 g
殺生物剤 0.3 g
脱イオン水 76.7 g

【0072】実施例 19-対照

ジェチレングリコール 18.7 g
顔料分散体濃縮物 26.7 g
脱イオン水 55.8 g

【0073】実施例 20

2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパン
ジオール 17.5 g
顔料分散体濃縮物 26.7 g
脱イオン水 55.8 g

実施例 21

アルファ- D-グルコース 17.5 g
顔料分散体濃縮物 26.7 g
脱イオン水 55.8 g

【0074】実施例 22

メチル-アルファ- D-グルコシド 17.5 g

顔料分散体濃縮物 26.7 g

脱イオン水 55.8 g

実施例 23

D-グルコン酸 カリウム塩 17.5 g
顔料分散体濃縮物 26.7 g
脱イオン水 55.8 g

【0075】実施例 24

トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン 20.0 g

S i l w e tTM L-7607 1.0 g

アシッドブルー9 2.2 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 76.5 g

【0076】実施例 25

トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン-HCl 1

2.0 g

トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン 3.0 g

A e r o s o lTM O T (Fisher Scientific) 0.3 g

アシッドブルー9 2.2 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 82.2 g

【0077】

【表1】

表 1

実施例	温度/RH ³	用紙	紙のカール(mm)				
			1時間	24時間	48時間	72時間	96時間
1(対照)	周囲温度	GB ¹	>90° ⁴				
		SH ²	>90°				
2	周囲温度	GB	20	5			
		SH	30	17			
3(対照)	周囲温度	GB	31	60			
		SH	44	100			
4(対照)	周囲温度	GB	>90°			管	
		SH	>90°			管	
5	周囲温度	GB	18			8	
		SH	37			35	
6	周囲温度	SH	15			50	
7	周囲温度	SH	20			30	
8	周囲温度	SH	50			35	
9	周囲温度	GB	27			14	
		SH	44			33	
10	周囲温度	GB	19			14	
		SH	34			24	
11	周囲温度	GB	14	17			15
		SH	16	35			35
12	周囲温度	GB	7	4			3
		SH	6	3			4
13	周囲温度	GB	14	28			41
		SH	10	30			26
14	周囲温度	GB	17	26			29
		SH	15	22			26
15	周囲温度	GB	4	3			2
		SH	6	3			2

【0078】

【表2】

表 1 (続き)

実施例	温度/RH ³	用紙	紙のカール(mm)				
			1時間	24時間	48時間	72時間	96時間
16	周囲温度	GB	13	3			
		SH	18	8			
16	15°C/20%	GB	37	30			
		SH	20	18			
17	15°C/20%	GB	37				
		SH	25				
18	15°C/20%	GB	28		19		
		SH	16		10		
19(対照)	周囲温度	GB	3	66	管		
		SH	3	管	管		
20	周囲温度	GB	16	6	5		
		SH	13	6	6		
21	周囲温度	GB	11	7	5		
		SH	26	14	10		
22	周囲温度	GB	19	30	31		
		SH	20	32	35		
23	周囲温度	GB	24	18	14		
		SH	24	16	13		
24	15°C/20%	GB	13				
		SH	17				
25	周囲温度	GB	8	1			
		SH	9	4			

注：1. GB=Gilbert^(R) ボンド紙 (25%綿)、形式1057 (Mead Company,

Dayton, Ohio)

2. SH=Springhill Relay DP (International Paper, Tuxedo, NY)

3. 印刷及び保存の条件

4. >90°は“U”字形に上方及び下方にカールした縁を意味する。

【0079】実施例 26

下記の組成物を有するシアン、マゼンタ及びイエローインクを調製した。

シアン

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 7.0 g

Silwet^(R) L-7607 1.0 g

アシッドブルー9 2.25 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 89.45 g

マゼンタ

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 7.0 g

Silwet^(R) L-7607 1.0 g

アシッドレッド52、CAS#3520-42-1 0.6 g

リアクティブルー180、CAS#85586-40-9 2.75 g

g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 88.35 g

イエロー

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 7.0 g

Silwet^(R) L-7607 1.0 g

50

アシッドエロー-23、CAS# 1934-21-0 2.5 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 89.2 g

【0080】表2に記載した普通紙に実施例1~25と同様の方法でインクをプリントした。シアンインクに関して上記と同様にカールを測定し、表2に報告する。色空間データは、光源及び2観測装置を用いてHunterlab PI CCS 4800 (Hunter Associate Labs, Inc., Reston, VA)により得た。結果を下記の表3に示す。

【0081】実施例 27

下記の組成物を有するシアン、マゼンタ及びイエローインクを用いて実施例26と同様の操作を行った。

シアン

2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパン

ジオール 18.0 g

ジプロピレングリコール 2.0 g

Silwet[®] L-7607 0.5 g

操作Aからのブロックポリマー 2.5 g

アシッドブルー9 2.25 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 74.45 g

マゼンタ

2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパン

ジオール 18.0 g

ジプロピレングリコール 2.0 g

Silwet[®] L-7607 0.5 g

操作Aからのブロックポリマー 2.5 g

アシッドレッド52 0.6 g

リアクティブレッド180 2.75 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 73.35 g

イエロー

2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパン

ジオール 18.0 g

ジプロピレングリコール 2.0 g

Silwet[®] L-7607 0.5 g

操作Aからのブロックポリマー 2.5 g

アシッドエロー-23 2.5 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 74.2 g

【0082】実施例 28

下記の組成物を有するシアン、マゼンタ及びイエローインクを用いて実施例26と同様の操作を行った。

シアン

2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパン

ジオール 18.0 g

10 ジプロピレングリコール 2.0 g

Silwet[®] L-7607 0.5 g

操作Aからのブロックポリマー 2.5 g

アシッドブルー9 2.0 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 74.7 g

マゼンタ

2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパン

ジオール 18.0 g

ジプロピレングリコール 2.0 g

20 Silwet[®] L-7607 0.5 g

操作Aからのブロックポリマー 2.5 g

アシッドレッド52 1.0 g

リアクティブレッド180 1.6 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 74.1 g

イエロー

2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパン

ジオール 18.0 g

ジプロピレングリコール 2.0 g

30 Silwet[®] L-7607 0.5 g

操作Aからのブロックポリマー 2.5 g

アシッドエロー-23 2.75 g

殺生物剤 0.3 g

脱イオン水 73.95 g

【0083】

【表3】

表 2

実施例	温度/RH ³	用紙	紙のカール(mm)				
			1時間	24時間	48時間	72時間	96時間
26(対照)	周囲温度	GB ¹	管	管			
		SH ²	管	管			
27	15°C/20%	GB	37	30			
		SH	20	18			

注1、2および3は表1参照

【0084】

【表4】

表 3

実施例	用紙	色	色相	明度	彩度	色域
26	GB ¹	赤	5.57 R	5.12	12.34	775
		緑	3.52 G	5.16	9.97	
		青	8.23 PB	3.14	9.81	
		シアン	8.19 B	5.80	11.57	
		マゼンタ	3.59 RP	5.27	14.77	
		黄	6.72 Y	9.13	11.42	
SH ²	SH ²	赤	5.89 R	5.12	11.71	729
		緑	3.38 G	5.15	9.79	
		青	8.04 PB	3.46	9.21	
		シアン	7.68 B	5.68	11.21	
		マゼンタ	3.88 RP	5.26	13.97	
		黄	6.95 Y	9.05	11.03	

【0085】

【表5】

表 3 (続き)

実施例	用紙	色	色相	明度	彩度	色域
26	HAN ³	赤	5.89 R	5.13	11.40	683
		緑	3.16 G	5.22	9.48	
		青	8.17 PB	3.56	9.01	
		シアン	8.01 B	5.72	10.92	
		マゼンタ	3.68 RP	5.32	13.63	
		黄	6.36 Y	8.94	10.89	
27	GB	赤	5.94 R	5.01	14.11	918
		緑	2.45 G	5.14	11.54	
		青	8.95 PB	2.88	10.03	
		シアン	7.88 B	5.64	12.16	
		マゼンタ	4.75 RP	5.02	15.59	
		黄	7.51 Y	9.13	12.08	
SB		赤	6.29 R	4.94	14.48	939
		緑	2.17 G	5.10	11.79	
		青	9.11 PB	2.69	10.04	
		シアン	7.70 B	5.55	11.98	
		マゼンタ	4.92 RP	4.95	15.68	
		黄	7.34 Y	9.17	12.43	
HAN		赤	6.30 R	4.93	14.06	905
		緑	2.23 G	5.02	11.41	
		青	8.98 PB	2.90	9.80	
		シアン	7.51 B	5.62	11.94	
		マゼンタ	4.93 RP	4.94	15.31	
		黄	7.17 Y	9.10	12.27	

【0086】

【表6】

表 3 (続き)

実施例	用紙	色	色相	明度	彩度	色域
28	GB	赤	6.26 R	4.83	14.06	997
		緑	1.83 G	5.18	11.96	
		青	8.47 PB	2.93	11.94	
		シアン	7.39 B	5.83	11.83	
		マゼンタ	2.88 RP	5.02	16.75	
		黄	6.81 Y	9.08	12.85	
SH	SH	赤	6.34 R	4.91	13.39	970
		緑	1.86 G	5.29	12.10	
		青	8.33 B	3.04	11.96	
		シアン	6.90 B	5.86	11.74	
		マゼンタ	3.08 RP	5.00	16.02	
		黄	6.88 Y	9.01	12.36	
HAM	HAM	赤	6.47 R	4.92	13.52	939
		緑	1.68 G	5.18	11.64	
		青	8.45 PB	3.11	11.48	
		シアン	6.91 B	5.80	11.62	
		マゼンタ	3.03 RP	4.93	16.09	
		黄	6.62 Y	8.91	12.5	

注：1. GB=Gilbert^(R) ボンド紙 (25%綿)、形式1057 (Mead Company,

Dayton, Ohio)

2. SH=Springhill Relay DP (International Paper, Tuxedo, NY)

3. HAM=Hamermill Fore^(R) DP (Hamermill Papers, Erie, PA)

【0087】実施例27のインクは実施例26のインクと同じ染料濃度を有したが、実施例27のインクはカール防止剤を含有した。データは、カール防止剤添加による普通紙色域の有意の改良 (26%) を説明する。実施

40 例28は、染料濃度以外は実施例27と同一であるが、色域の改良 (5%増) 及び青色彩度の改良 (18%増) を示した。

フロントページの続き

(72)発明者 ローレン・ユージーン・ジョンソン
アメリカ合衆国オレゴン州97330. コーパ
リス. ノースウエストウォールナットプレ
イス4033

(72)発明者 ジョン・ストツフエル
アメリカ合衆国カリフォルニア州92126.
サンディエゴ. コランバスストリート8049

(72)発明者 ロナルド・エイ・アスケランド
アメリカ合衆国カリフォルニア州92129.
サンディエゴ. ベンドノーバストリート
11371

(72)発明者 カサリン・バーラツスー・ハント
アメリカ合衆国カリフォルニア州92129.
サンディエゴ. メドウランプレイス9192

(72)発明者 ハワード・マトリック
アメリカ合衆国ニュージャージー州07732.
ハイランズ. トウインライツテラス5ディ
ー

(72)発明者 ケーシヤバ・アナンド・プラサード
アメリカ合衆国カリフォルニア州92127.
サンディエゴ. ウエストバーナードドライ
ブ16399

(72)発明者 ジョン・サーマン・リツチ
アメリカ合衆国カリフォルニア州92128.
サンディエゴ. トライショニストリート
13746

(72)発明者 レナード・スレビン
アメリカ合衆国カリフォルニア州92128.
サンディエゴ. シントントライブ17830